

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10324710
PUBLICATION DATE : 08-12-98

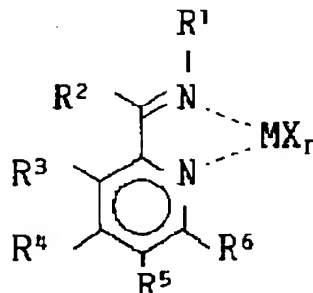
APPLICATION DATE : 20-03-98
APPLICATION NUMBER : 10072108

APPLICANT : MITSUI CHEM INC;

INVENTOR : FUJITA TERUNORI;

INT.CL. : C08F 4/70 C08F 10/00

TITLE : OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST
AND POLYMERIZATION OF OLEFIN
USING THE SAME



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject catalyst having high olefin polymerization activity by including a specific transition metal compound and an organometallic compound and/or organoaluminumoxy compound and/or the like.

SOLUTION: This catalyst is obtained by including (A) a transition metal compound of the formula (M is a group 8-11 transition metal atom; R^1 to R^6 are each H, a hydrocarbon group, organic silyl, alkoxy or aryloxy; (n) is the valence of M, being 1-4; X is H, a halogen, hydrocarbon group, etc., wherein a plurality thereof may mutually linked into a ring) and (B) at least one compound selected from (i) groups 1 and 2 and groups 12 and 13 organometallic compounds (e.g. triethylaluminum), (ii) organoaluminumoxy compound (e.g. conventionally known aluminoxane) and (iii) compounds each reactive with the transition metal compound A to form a counter ion (e.g. Lewis acid, ionic compound, borane compound).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324710

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 4/70
10/00C 0 8 F 4/70
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-72108

(22) 出願日 平成10年(1998)3月20日

(31) 優先権主張番号 特願平9-68234

(32) 優先日 平9(1997)3月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉 村 健 司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 二田原 正 利

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 藤 田 照 典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

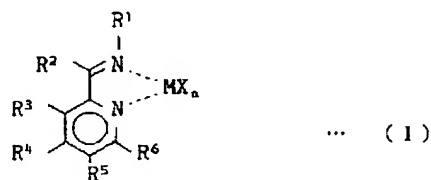
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供すること。

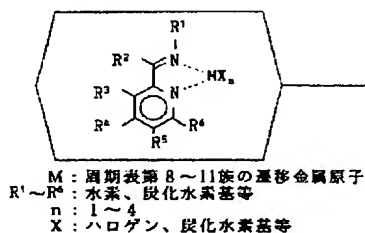
【解決手段】 オレフィン重合用触媒は (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および (B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる。

【化1】

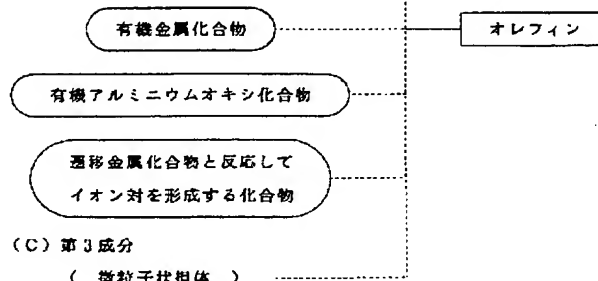


(Mは周期表第8～11族の遷移金属原子、 $R^1 \sim R^6$ は、水素、炭化水素基等、 n はMの価数、Xはハロゲン、炭化水素基等)

(A) 遷移金属成分



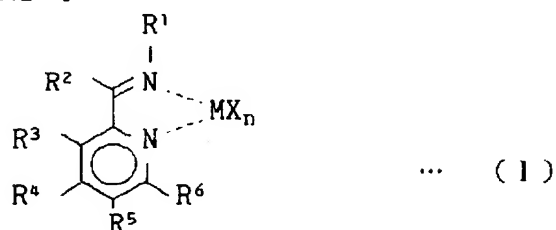
(B) 有機金属成分



【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

【化1】



(式中、Mは周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、

$R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

n は、Mの価数を示し、

Xは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^7$ 、 $-SR^8$ 、 $-N(R^9)$ 、または $-P(R^{10})$ 、(ただし、 $R^7 \sim R^{10}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^9 同士または R^{10} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また n が2以上の場合Xは互いに連結して環を形成していてもよい。)

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項2】請求項1に記載のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は新規なオレフィン重合用触媒および該オレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体が得られるという特徴がある。

【0003】このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報参照)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報参照)などが知られている。ま

た重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

【0004】また最近新しいオレフィン重合用触媒としてジイミン構造の配位子を持った遷移金属化合物(国際公開特許第9623010号参照)が提案されている。ところで一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。

【0005】このような状況のもとオレフィン重合活性に優れ、しかも優れた性状を有するポリオレフィンを製造しうようなオレフィン重合用触媒の出現が望まれている。

【0006】

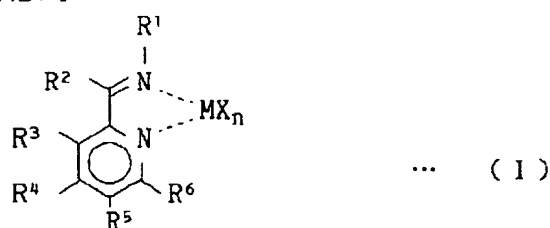
【発明の目的】本発明は優れたオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用触媒および該触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用触媒は(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

【0008】

【化2】



【0009】(式中、Mは周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、 n は、Mの価数を示し、Xは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、 $-OR^7$ 、 $-SR^8$ 、 $-N(R^9)$ 、または $-P(R^{10})$ 、(ただし、 $R^7 \sim R^{10}$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または有機シリル基を示し、 R^9 同士または R^{10} 同士は互いに連結して環を形成していてもよい。)を示し、また n が2以上の場合Xは互いに連結して環を形成していてもよい。)

(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

【0010】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記のような触媒の存在下に、オレフィンを重合または共

重合させることを特徴としている。

【0011】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0012】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることになり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0013】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3) 遷移金属化合物・Xと反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とから形成されている。

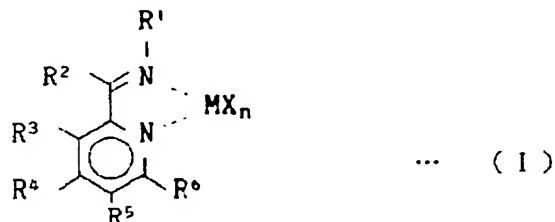
【0014】まず、本発明のオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(A) 遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される遷移金属化合物である。

【0015】

【化3】



【0016】式中、Mは周期表第8～11族の遷移金属原子を示し、好ましくはニッケル、パラジウム、コバルト、ロジウムである。R¹～R⁶は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を示す。

【0017】炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル基、ナフチル基などの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが挙げられる。

【0018】有機シリル基として具体的には、メチルシ

リル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

【0019】アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。

【0020】アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基などが挙げられる。またR¹～R⁶は、これらのうちの2個以上、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに環を形成していてもよい。

【0021】nは、遷移金属原子Mの価数を示し、具体的には1～4の整数である。Xは、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を示す。

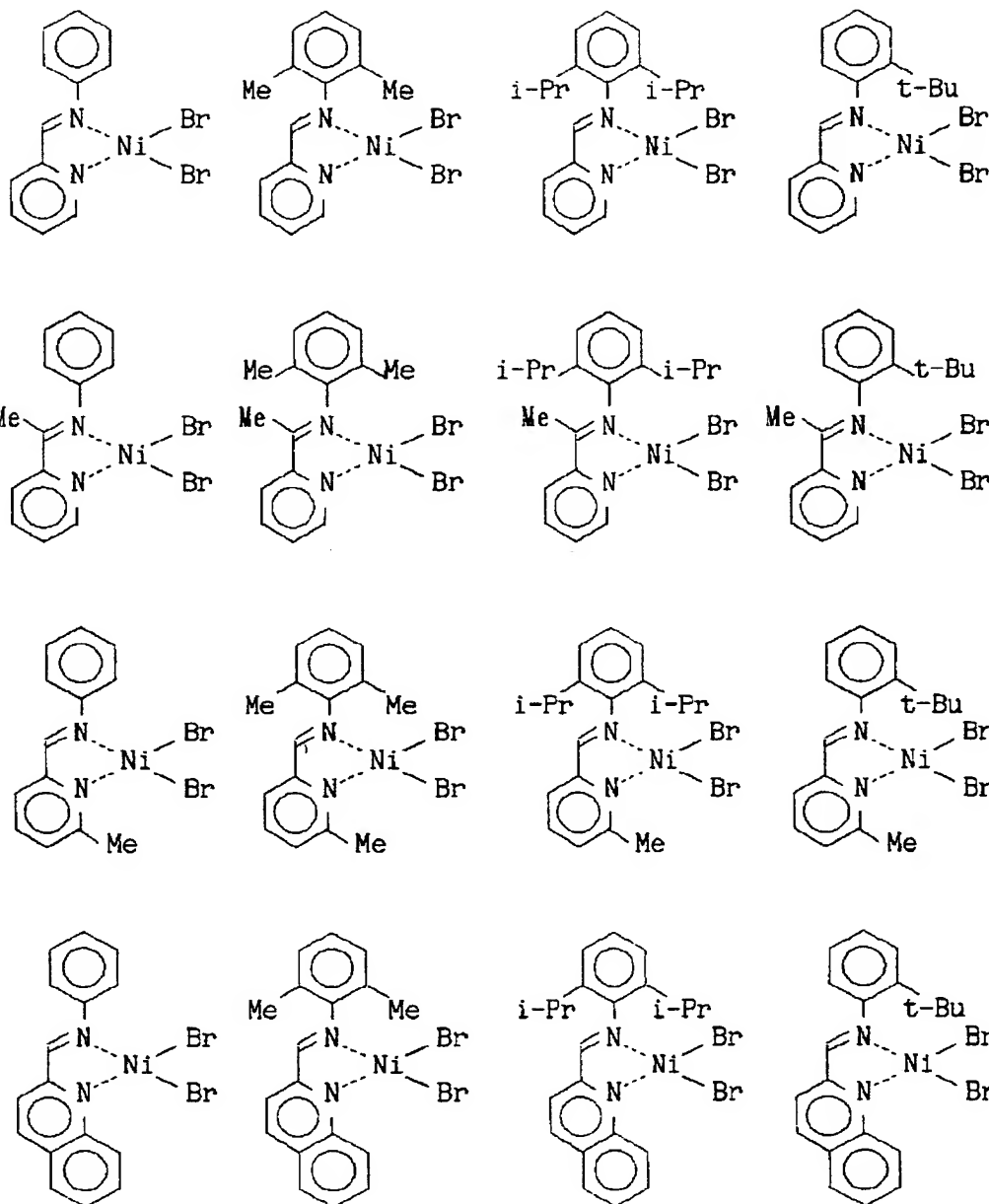
【0022】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、前記R¹～R⁶同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基、ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基などが挙げられる。これらのアリール基、アラルキル基には前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。

【0023】また、Xとして、-OR⁷、-SR⁸、-N(R⁹)₂または-P(R¹⁰)₂で表される基も示される。R⁷～R¹⁰は前記R¹～R⁶同様の炭素原子数が1～20のアルキル基および炭素原子数が6～20のアリール基；シクロヘキシル基などの炭素原子数が6～20のシクロアルキル基；ベンジル基などの炭素原子数が7～20のアラルキル基；メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基などの有機シリル基を示す。なお、上記アリール基、アラルキル基には、前記炭素原子数が1～20のアルキル基などの置換基が1個以上置換していてもよい。そしてR⁹同士またはR¹⁰同士は互いに連結して環を形成していてもよい。

【0024】nが2以上の場合、前記Xは、互いに連結して環を形成してもよい。以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

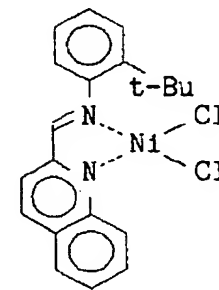
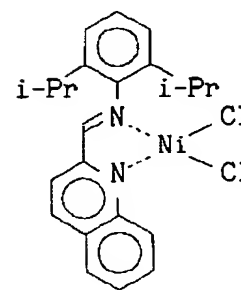
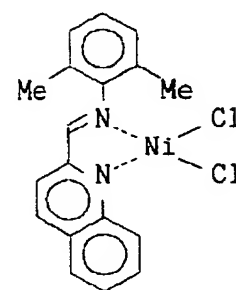
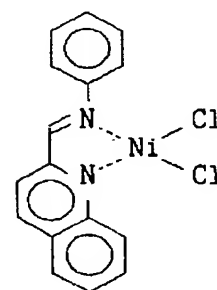
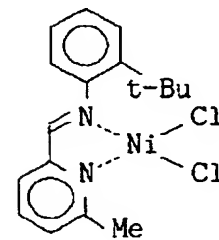
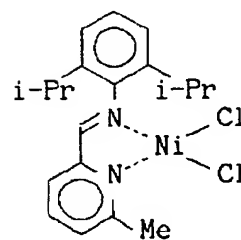
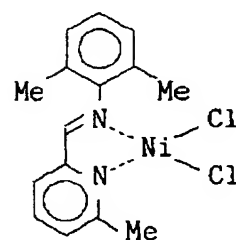
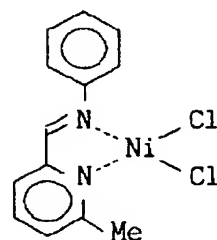
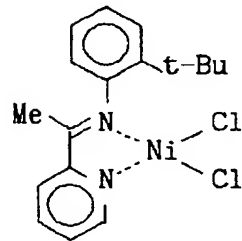
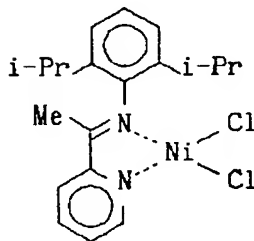
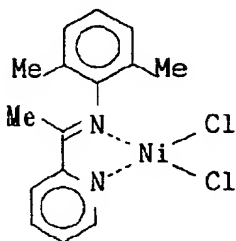
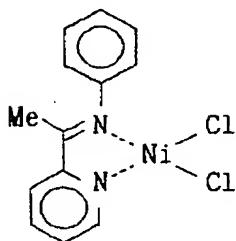
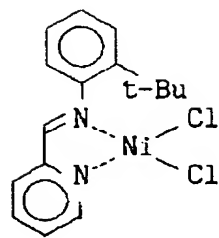
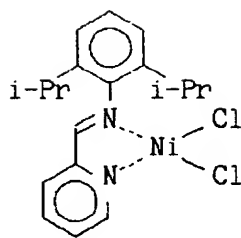
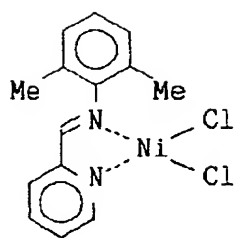
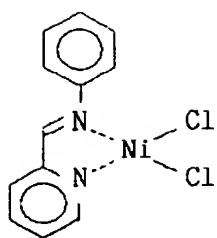
【0025】

【化4】



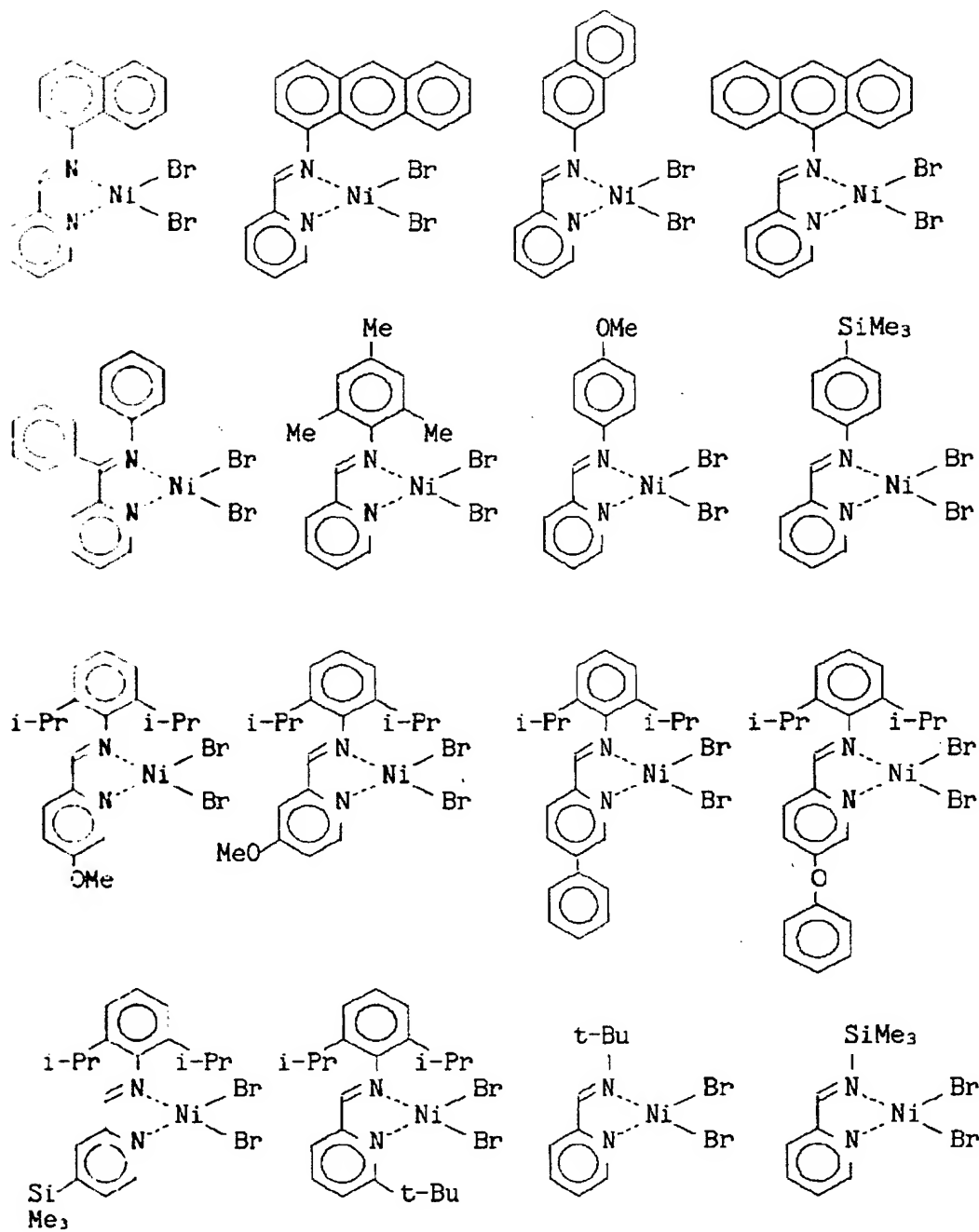
【0026】

【化5】



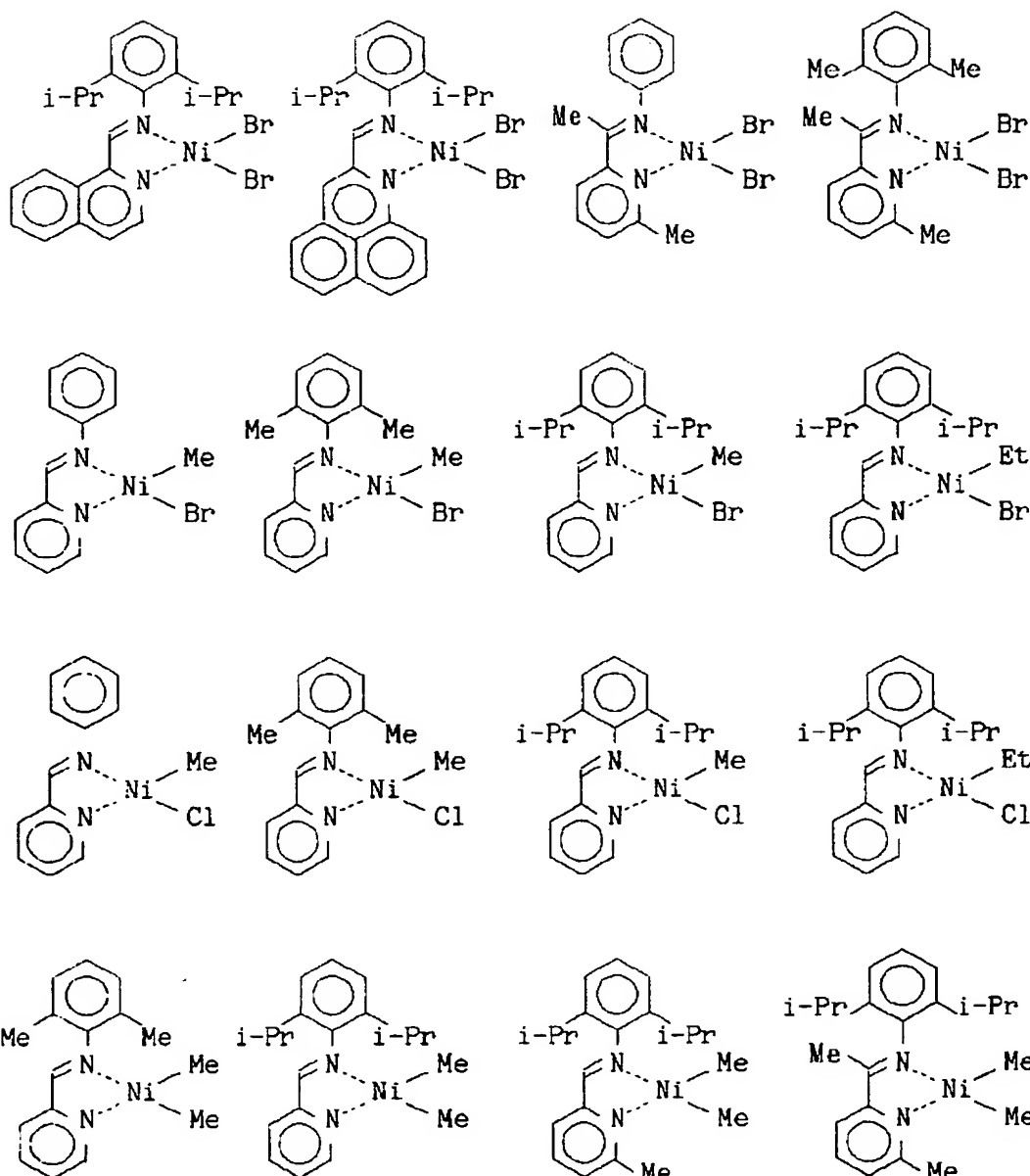
【0027】

【化6】



【0028】

【化7】

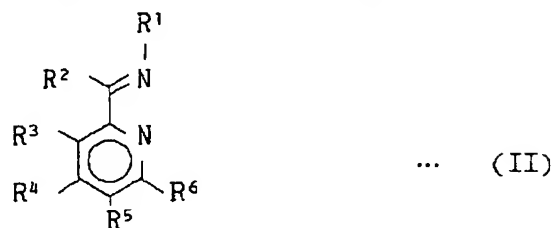


【0029】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、i-Prはi-プロピル基を示し、t-Buはtert-ブチル基を示し、Etはエチル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、ニッケル金属を鉄、コバルト、銅、ロジウム、パラジウムなどのニッケル以外の周期表第8～11族の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0030】これらの遷移金属化合物のうち、その遷移金属化合物を構成する下記一般式(II)

【0031】

【化8】



【0032】(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、一般式(I)の $R^1 \sim R^6$ と同じである。)で示される配位子のMOPAC VERSION 6.00、ハミルトニアンプM3法にて算出した最高被占軌道(highest occupied molecular orbital、HOMO)と最低空軌道(lowest unoccupied molecular orbital、LUMO)とのエネルギー差が9.00以下のものが好ましく、8.50以下のものがより好ましい。HOMOとLUMOとのエネルギー差が上記の範囲にあると、このような遷移金属化合物を

用いたオレフィン重合用触媒は、重合活性に優れる。

【0033】(B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0034】

(B-1a) 一般式 $R^a_m Al(OR^b)_n H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+p+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0035】(B-1b) 一般式 $M^2 Al R^a_4$

(式中、 M^2 はLi、Na、Kを示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。)で表される1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0036】(B-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdである。)で表される2族または12族金属のジアルキル化合物。

【0037】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_m Al(OR^b)_{3-m}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al X_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_m Al H_{3-m}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al(OR^b)_q X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっているてもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m+n+q=3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

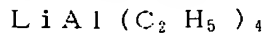
【0038】(B-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；トリ

イソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{a_{2.5}} Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0039】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニ

ウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0040】前記(B-1b)に属する化合物としては、



$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0041】その他にも、(B-1)有機金属化合物としては、一般式



(式中、 x 、 y および z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)で表されるイソブレンルアルミニウムを使用することもできる。

【0042】さらにその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0043】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0044】上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0045】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

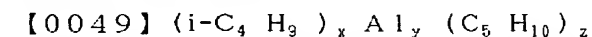
(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0046】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0047】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0048】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。またアルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソブレンルアルミニウムを用いることもできる。



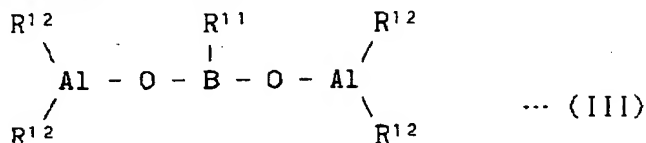
(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0050】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化

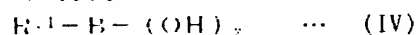
物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0051】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベ



【0054】式中、R¹¹は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。R¹²は、互いに同一でも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、シロキシ基、低級アルキル基置換シロキシ基または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

【0055】前記一般式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、R¹は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。

【0056】前記一般式(IV)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0057】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ

ンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0052】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(III)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

【0053】

【化9】

エチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0058】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0059】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)は、前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物であり、このような化合物としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。

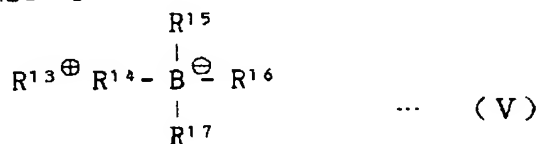
【0060】具体的には、ルイス酸としては、BR₃(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有しているもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロ

ン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0061】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(V)で表される化合物が挙げられる。

【0062】

【化10】



【0063】式中、 R^{13} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0064】 $R^{14} \sim R^{17}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0065】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0066】前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0067】 R^{13} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニル

カルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0068】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0069】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m'-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

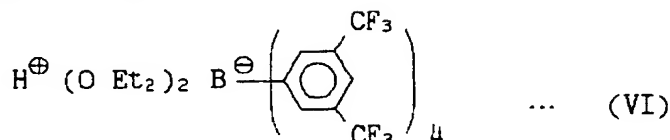
【0070】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0071】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0072】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(VI)(VII)で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

【0073】

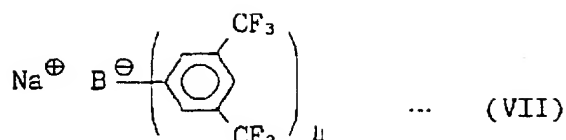
【化11】



【0074】(式中、Etはエチル基を示す。)

【0075】

【化12】



【0076】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0077】カルボラン化合物として具体的には、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムブromo-1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレー

ト、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0078】上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような微粒子状担体(C)を用いることもできる。

【0079】(C)微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、粒径が10~300μm、好ましくは20~200μmの顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機化合物としては多孔質酸化物が好ましく、具体的にはSiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂など、またはこれらを含む混合物、たとえばSiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgOなどを例示するこ

とができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0080】なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0081】このような(C)微粒子状担体は種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。該担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

【0082】さらに、本発明に用いることのできる微粒子状担体(C)としては、粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ の範囲にある有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2~14の α -オレフィンを中心成分として生成される(共)重合体またはビニルシクロヘキサ、スチレンを中心成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0083】本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)と、必要に応じて微粒子状担体(C)とからなる。図1に本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す。

【0084】重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B)(以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(4) 成分(A)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(7) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子状担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0085】上記の成分(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。

【0086】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0087】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-8}\sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}\sim 10^{-3}$ モルとなるような量で用いられる。

【0088】成分(B-1)は、成分(B-1)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が、通常 $0.01\sim 5000$ 、好ましくは $0.05\sim 2000$ となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-2)/M〕が、通常 $10\sim 5000$ 、好ましくは $20\sim 2000$ となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-3)/M〕が、通常 $1\sim 10$ 、好ましくは $1\sim 5$ となるような量で用いられる。

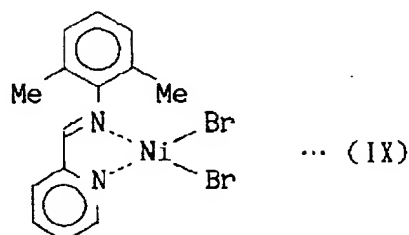
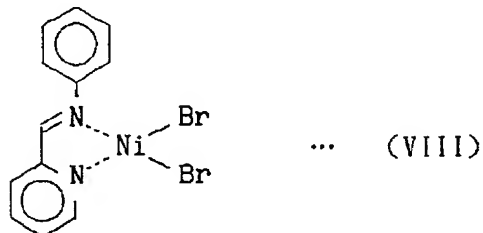
【0089】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 170^\circ\text{C}$ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 $\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、好ましくは常圧 $\sim 50\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下であり、重合反応は、回分式、半連

続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0090】得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する遷移金属化合物(A)の違いにより調節することもできる。たとえば、下記式(VIII)で示される遷移金属化合物を用いるとオレフィンの低重合体を得られ、

【0091】

【化13】



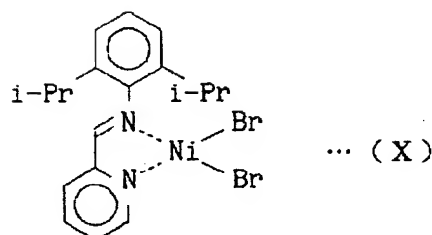
【0094】このようなオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、炭素原子数が2~20の α -オレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素原子数が3~20の環状オレフィン、たとえば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンが挙げられる。

【0095】また前記オレフィンとともに極性モノマーを用いることができ、極性モノマーとしては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビスクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの α 、 β -不飽和カルボン酸金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メ

【0092】また、下記式(IX)または(X)で示される遷移金属化合物を用いるとオレフィンの高重合体を得られる。

【0093】

【化14】



タクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0096】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン重合触媒は、高い重合活性を有し、分子量分布が狭く、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができる。

【0097】本発明に係るオレフィンの重合方法は、高い重合活性で、分子量分布が狭く、かつ2種以上のオレフィンを共重合したときに組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができる。

【0098】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0099】なお、本実施例において分子量分布(M_w/M_n)は、 σ -ジクロルベンゼンを溶媒として、140℃においてゲルパーミエーションクロマトグラフィー

(GPC)により測定して求めた。

【0100】

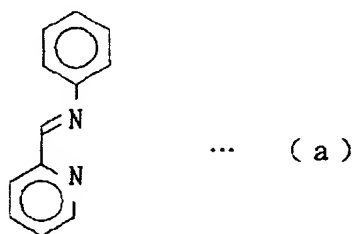
【実施例1】

化合物(A-1)の合成

100mlの3ツ口フラスコにエタノール50ml、アニリン2.79g(30.0mmol)およびピリジン-2-アルデヒド3.21g(30.0mmol)を装入し、室温で20時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して下記式(a)で示される化合物を得た。この化合物のMOPAC VERSION 6.00、ハミルトニアンPM3法にて算出したHOMOとLUMOとのエネルギー差は8.28eVであった。

【0101】

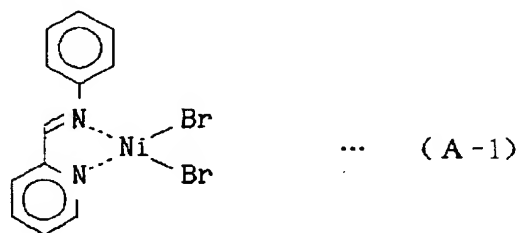
【化15】



【0102】100mlの3ツ口フラスコに窒素雰囲気下、(DME)NiBr₂ (DME=1,2-ジメトキシエタン) 0.85g(2.75mmol)と無水アセトン40mlとを装入した。これに、上記で得られた化合物(a) 0.56g(3.07mmol)を無水アセトン10mlで希釈した溶液を室温で10分かけて滴下し、さらに、4時間攪拌を続けた。得られたスラリーをガラスフィルターで濾過して固体部を採取し、この固体部を無水アセトン10mlで3回洗浄後、真空乾燥させ下記式で示される化合物(A-1)を0.55g得た。

【0103】

【化16】



【0104】重合

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、液相及び気相をエチレンで飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、上記で得られたニッケル化合物(A-1)を0.005ミリモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で1時間反応させた。重合終了後、ガスクロマトグラフィーで液相と気相の生成物を分析した。その結果、エチレンの二量体が24モル%、三量体が60

モル%、四量体が16モル%の選択率で得られた。1モルのニッケル化合物(A-1)当たり、21800モルのエチレンが反応していた。

【0105】

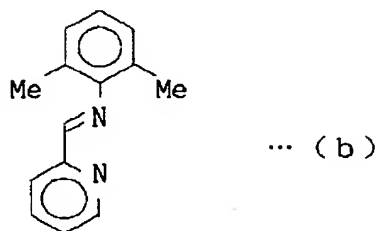
【実施例2】

化合物(A-2)の合成

100mlの3ツ口フラスコにエタノール50ml、2,6-ジメチルアニリン3.64g(30.0mmol)およびピリジン-2-アルデヒド3.21g(30.0mmol)を装入し、室温で20時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して下記式(b)で示される化合物を得た。この化合物のMOPAC VERSION 6.00、ハミルトニアンPM3法にて算出したHOMOとLUMOとのエネルギー差は8.29eVであった。

【0106】

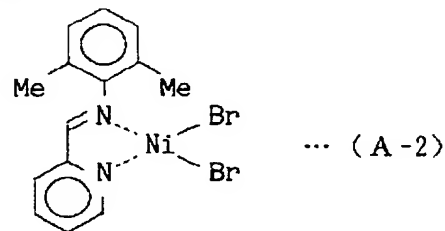
【化17】



【0107】100mlの3ツ口フラスコに窒素雰囲気下、(DME)NiBr₂ 0.97g(3.14mmol)と無水アセトン40mlとを装入した。これに、上記で得られた化合物(b) 0.725g(3.45mmol)を無水アセトン10mlで希釈した溶液を室温で10分かけて滴下し、さらに、4時間攪拌を続けた。得られたスラリーをガラスフィルターで濾過して固体部を除去した。溶液部を減圧濃縮して得られた固体部を塩化メチレンで抽出結晶化した。得られた固体をヘキサン10mlで3回洗浄後、真空乾燥させ下記式で示される化合物(A-2)を0.81g得た。

【0108】

【化18】



【0109】重合

十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにトルエン250mlを装入し、これにエチレンを100リットル/時間で流通させ、25℃で10時間放置した。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25ミリモル、引き続き、上記で得られたニッケル化合物(A-2)を0.005ミリモル加え

重合を開始した。エチレンガスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を大過剰のメタノールに加え、ポリマーを析出させ、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、Mwが700であり、Mw/Mnが1.92であるポリマー1.97gが得られた。

【0110】

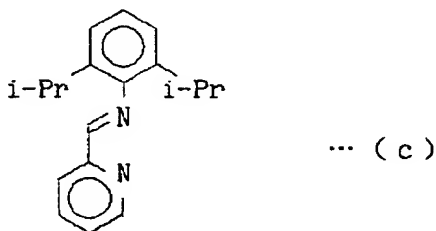
【実施例3】

化合物(A-3)の合成

100mlの3ツ口フラスコにエタノール50ml、2,6-ジイソプロピルアニリン5.32g(30.0mmol)およびピリジン-2-アルデヒド3.21g(30.0mmol)を装入し、室温で20時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して下記式(c)で示される化合物を得た。この化合物のMOPAC VERSION 6.00、ハミルトニアンPM3法にて算出したHOMOとLUMOとのエネルギー差は8.24eVであった。

【0111】

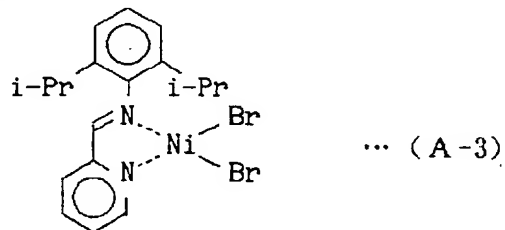
【化19】



【0112】100mlの3ツ口フラスコに窒素雰囲気下、(DME)NiBr₂・0.91g(2.95mmol)と無水アセトン40mlとを装入した。これに、上記で得られた化合物(c)0.870g(3.27mmol)を無水アセトン10mlで希釈した溶液を室温で10分かけて滴下し、さらに、4時間攪拌を続けた。得られたスラリーをガラスフィルターで濾過して固体部を除去した。溶液部を減圧濃縮して得られた固体部を塩化メチレンで抽出結晶化した。得られた固体をヘキサン10mlで3回洗浄後、真空乾燥させ下記式で示される化合物(A-3)を0.86g得た。

【0113】

【化20】



【0114】重合

実施例2の重合において、ニッケル化合物(A-2)の代わりに、上記で得られたニッケル化合物(A-3)を用いたこと以外は実施例2の重合と同様にしてエチレンを重合した。その結果、Mwが670であり、Mw/Mnが1.68であるポリマー3.67gが得られた。

【0115】

【実施例4】実施例2の重合例において、メチルアルミノキサン1.25ミリモルに代えて、ジエチルアルミニウムクロリドをアルミニウム原子換算で0.5ミリモル用いたこと以外は実施例2の重合例と同様にしてエチレンを重合した。その結果、ポリマー1.27gが得られた。

【0116】

【実施例5】実施例2の重合例において、メチルアルミノキサン1.25ミリモルに代えて、エチルアルミニウムジクロリドをアルミニウム原子換算で0.5ミリモル用いたこと以外は実施例2の重合例と同様にしてエチレンを重合した。その結果、ポリマー0.05gが得られた。

【0117】

【実施例6】実施例3の重合例において、メチルアルミノキサン1.25ミリモルに代えて、ジエチルアルミニウムクロリドをアルミニウム原子換算で0.5ミリモル用いたこと以外は実施例3の重合例と同様にしてエチレンを重合した。その結果、ポリマー3.58gが得られた。

【0118】

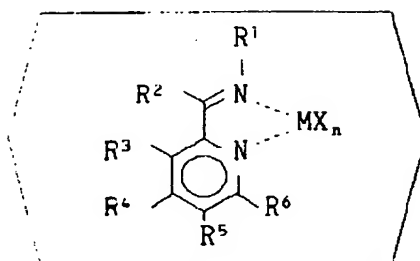
【実施例7】実施例3の重合例において、メチルアルミノキサン1.25ミリモルに代えて、エチルアルミニウムジクロリドをアルミニウム原子換算で0.5ミリモル用いたこと以外は実施例3の重合例と同様にしてエチレンを重合した。その結果、ポリマー1.32gが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

(A) 遷移金属成分



M : 周期表第8～11族の遷移金属原子
 $R^1 \sim R^6$: 水素、炭化水素基等
 n : 1～4
 X : ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分

有機金属化合物

オレフィン

有機アルミニウムオキシ化合物

 遷移金属化合物と反応して
 イオン対を形成する化合物

(C) 第3成分

(微粒子状担体)

THIS PAGE BLANK (USPTO)